

## 明 細 書

ポリアミド結合を有する有体物の着色方法および該方法で着色された有体物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド結合を有する有体物(以下、「ポリアミド有体物」と略称する)の着色方法および該方法で着色された有体物に関する。

### 背景技術

[0002] 繊維を染める方法として草木染めが従来から知られている。草木染めは、天然から抽出したエキス(色素など)を用いて繊維を染める方法である。その際、天然植物抽出エキスからだけでは色目が薄いことから金属イオンなどを用いた媒染、即ち濃色化がしばしば行われる。

[0003] 草木染めの長所としては、天然由来のものであるのでエコロジーであること、そして天然物を使用しているため同系色でも色目の微妙な違いが出る点にある。しかし、工業製品としてみた場合の草木染めの欠点として、耐光堅牢度が悪い、また天然物を使用しているため品質にバラツキがあり色の再現性が困難である点が挙げられる。

[0004] 一方、白髪染め等の染毛の分野では例えば特許文献1に既に公知となっているように、前処理剤(還元剤)、ポリフェノール類、鉄又は銅水溶性塩溶液、酸化剤(過酸化水素)を使用する黒色系の染毛剤が提供されている。しかし特許文献1は、人毛を対象とした白髪染め分野の技術であり、白髪染め等の染毛の分野では染毛の堅牢度はそれほど求められない。

[0005] 染料を使わない着色技術として特許文献2があるが、有機溶媒を使用しており、現在の染色機では対応できないこと(耐酸仕様などの新たな設備投資が必要)、ポリアミド有体物へのダメージ及び環境負荷が大きい欠点がある。

[0006] 特許文献3は、鉄イオンとタンニン酸の反応により青色、黒色に着色した繊維を得ているが、物性(染色堅牢度)についての評価が乏しい。

特許文献1:特公昭58-45401号公報

特許文献2:特開2001-055672号公報

特許文献3:特開2000-143683号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、染料を使用しないで着色でき耐光堅牢度および再現性に優れたポリアミド有体物の着色方法および該方法で着色されたポリアミド有体物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] すなわち本発明はポリアミド結合を有する有体物を、水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体及び金属塩を含有する水溶液にて、40℃以上の温度で処理することを特徴とする、ポリアミド結合を有する有体物の着色方法および該着色方法によって製造された着色されたポリアミド有体物に関する。
- [0009] 本発明で使用するポリアミド有体物とは、皮、絹、羊毛またはナイロン等を意味する。有体物の形態は、ワタ、糸、織物、編物、不織布または繊維製品のいずれであつてもよい。本発明においてはこのようなポリアミド有体物を水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体及び金属塩を含有する水溶液にて、常圧下、40〜100℃、好ましくは45〜100℃の温度で処理することにより着色する。処理温度が低いと着色が充分でなく、堅牢度も不良である。一方、高すぎると強力低下等の問題が発生するため好ましくない。
- [0010] 水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体は、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシベンズアルデヒド、トリヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシベンズアルデヒド、タンニン酸等及びこれらのエステル類が例示できる。これらの物質はナトリウム、カリウム等の塩類となつていてもよい。これらの物質は、単独で、又は混合して使用できる。
- [0011] 金属塩は、鉄(IIまたはIII)塩、銅塩、アルミニウム塩、ニッケル等の重金属の塩類が使用できる。塩としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の無機塩や酢酸塩、クエン酸塩等の有機塩が例示できる。これらの塩類を単独で、又は混合して使用できる。
- [0012] 水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体による処理(以下単に、「水酸基処理」という)と金属塩による処理(以下単に、「金属塩処理」という)は、これらの物質を混合することにより同時に行うこと(以下、「金属塩水酸基同時処理」という)もできるし、別個に行う

こともできる。別個に行う場合には、金属塩処理を行った後、水酸基処理してもよいし、水酸基処理した後、金属塩処理を行ってもよい。好ましくは前者の順序で行う。金属塩処理を行った後、または水酸基処理した後、ポリアミド有体物を必ずしも乾燥させる必要はなく、水溶液から取り出した後、水洗し、連続的に次の工程に付することができる。

[0013] 水酸基処理は、水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体の濃度が0.01〜15重量%、好ましくは0.1〜5重量%程度の水溶液に、ポリアミド有体物を浸漬することにより行える。浸漬は常圧下、40〜100℃、好ましくは45〜100℃の温度で0.5〜3時間程度行えばよい。浸漬方法以外にも、水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体含有水溶液をポリアミド有体物にスプレーすることにより該ポリアミド有体物に染み込ませる方法が可能である。

[0014] 金属塩処理は、金属塩の濃度が、水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体の濃度の0.1〜10倍程度の水溶液にポリアミド有体物を浸漬することにより行う。浸漬は常圧下、40〜100℃、好ましくは45〜100℃の温度で0.5〜3時間程度行えばよい。浸漬方法以外にも、金属塩含有水溶液をポリアミド有体物にスプレーすることにより該水溶液をポリアミド有体物に染み込ませる方法が可能である。

[0015] 金属塩水酸基同時処理は、金属塩および水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体の濃度がそれぞれ上記濃度とする以外、上記金属塩処理または水酸基処理と同様に行えばよい。処理時の温度が低いと着色が充分でなく、堅牢度も不良となる。また高すぎると強力低下等の問題が発生するため好ましくない。水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体と金属塩は錯体を形成し着色物質となる。これが、ポリアミド結合を有する有体物に強固に結合することにより、堅牢な着色有体物が得られる。

[0016] 金属塩処理溶液、水酸基処理溶液、金属塩水酸基同時処理溶液には、浸透剤、加脂剤、pH調整剤等、通常の染色にて使用される染色助剤等を添加してもよい。浸透剤は、薬剤の繊維内部への浸透性を改善する働きをするものであり、羊毛、絹、ナイロン等を着色する際に0.1〜2.5重量%程度使用するようにすればよい。加脂剤は、主に皮革着色後の乾燥時に風合いを損ねない働きをするものであり、牛皮革等の着色の際に0.1〜30重量%程度使用するようにするとよい。

- [0017] 金属塩処理、水酸基処理後、着色ポリアミド有体物を水洗、乾燥させる。
- [0018] 本発明による着色ポリアミド有体物は、連続染色機、液流染色機等の従来公知の装置を使用して着色、製造が可能である。
- [0019] ポリアミド有体物は、上記処理を施すことにより染料なし(無染料)で着色された着色ポリアミド有体物が製造される。その着色されたポリアミド有体物は、耐光堅牢度に優れている。着色は、紺色、黄色、緑、それらの混色、具体的には、こげ茶色、紺色、黄色、赤紫、茶色、ベージュ、灰色、茶色、赤茶、黒等が可能である。それらの着色は、水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体及び金属塩の種類を選択し、条件を調整することにより、色の選択調整が可能となる。また、水酸基処理又は金属塩処理の条件を高温、高濃度処理とすることにより、色の濃度を濃くでき、低温、低濃度処理とすることにより色の濃度を薄くすることができる。

#### 発明の効果

- [0020] 染料を使わないことから環境への負荷が低減できる。  
濃色化できる。  
連続処理での着色が可能である。  
再現性が有り、耐光堅牢度に優れている。
- [0021] 本発明で使用する水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体及び金属塩を含有する水溶液を使用して生体蛋白の存在の有無を検出できる。
- [0022] 例えば、アルブミン、卵由来(和光純薬工業(株)製)水溶液を定法に基づいてポリアクリルアミドゲル上で電気泳動法にて展開させる。このゲルに、例えば3%の塩化鉄(III)(和光純薬工業(株)製)水溶液に30分間、室温で浸透し、ゲルを洗浄後、0.1%の没食子酸一水和物(和光純薬工業(株)製)水溶液に10分間、室温で浸透させると、展開した蛋白質部分が黒色系に着色し、展開した蛋白質を検出することができる。このような蛋白質の検出の際には、処理温度は5〜35℃程度でよい。その他の処理条件は、上記で述べたポリアミド有体物の処理条件と同様の条件、方法を適用できる。

#### 実施例

- [0023] (羊毛)

## 実施例1

0.2wt% 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(和光純薬工業(株)製)、0.5wt%塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)及び0.2wt%浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))の溶液を調製し、そこへ未処理羊毛繊維物を入れ、98℃、1時間処理し、水洗、乾燥させた。

## [0024] 実施例2

0.5wt% 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(和光純薬工業(株)製)、2.5wt%塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)及び0.2wt%浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))の溶液を調製し、そこへ未処理羊毛繊維物を入れ、98℃、1時間処理し、水洗、乾燥させた。

## [0025] 実施例3

1wt%塩化鉄(III)(和光純薬工業(株)製)及び0.2wt%浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))の溶液を調製し、そこへ未処理羊毛繊維物を入れ、98℃、1時間処理し、水洗した。次に、0.5wt%没食子酸(和光純薬工業(株)製)及び0.2wt%浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))の溶液を調製し、先に処理した生地を入れ、98℃、1時間処理し、水洗、乾燥した。

## [0026] 実施例4

0.2wt% 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(和光純薬工業(株)製)、0.4%酢酸アルミニウム(和光純薬工業(株)製)及び0.2wt%浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))の溶液を調製し、そこへ未処理羊毛繊維物を入れ、50℃、1時間処理し、水洗、乾燥した。

## [0027] 実施例5

0.2wt% 2,6-ジヒドロキシ安息香酸(和光純薬工業(株)製)、0.4wt%塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)及び0.2wt%浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))の溶液を調製し、そこへ未処理羊毛繊維物を入れ、50℃、1時間処理し、水洗、乾燥した。

## [0028] 実施例6

0.1wt% 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(和光純薬工業(株)製)、0.1wt% 2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(和光純薬工業(株)製)、0.2wt%塩化鉄(II)(和光純薬

工業(株)製)及び0.2wt%浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))の溶液を調製し、そこへ未処理羊毛織物を入れ、50℃、1時間処理し、水洗、乾燥した。

[0029] 比較例1

処理温度を30℃で行った以外は、実施例1と同様に未処理羊毛織物进行处理した。

[0030] (牛皮革)

実施例7

牛皮革13.6gを没食子酸一水和物(和光純薬工業(株)製)0.27g、塩化鉄(III)(和光純薬工業(株)製)0.54gの水溶液20.4mlに加えて45℃、30分処理した。更に加脂剤(サンドリックスJAK(クラリアントジャパン(株)製))0.82gを反応液に投入し、45℃、30分間処理して黒に着色した。反応終了後、水洗を3回行い、室温にて乾燥させた。

[0031] 比較例2

牛皮革13.4gをAcid Black 1(東京化成工業(株)製)1.6gの水溶液20.1mlに加えて45℃、30分処理した。続いて加脂剤(サンドリックスJAK(クラリアントジャパン(株)製))0.8gを反応液に投入し、45℃、30分間処理し、更に0.8mlのギ酸を加えて45℃、20分間処理して濃紺に染色した。反応終了後、水洗を3回行い、室温にて乾燥させた。

[0032] 実施例8

牛皮革0.3gを3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(東京化成工業(株))15mg、塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)12mg、pHを6に調整するために炭酸水素ナトリウム(キシダ化学(株)製)6mgを加えた水溶液0.9mlに加えて45℃、30分間処理した。更に加脂剤(サンドリックスJAK(クラリアントジャパン(株)製))18mgを反応液に投入し、45℃、30分間処理して黒色に着色した。反応終了後、水洗を3回行い、室温にて乾燥させた。

[0033] 実施例9

牛皮革0.3gを2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(東京化成工業(株)製)15mg、塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)15mgの水溶液0.9mlに加えて45℃、30分間処理した。更に加脂剤(サンドリックスJAK(クラリアントジャパン(株)製))18mgを反応液に投入し、45℃、30分間処理して茶色に着色した。反応終了後、水洗を3回行い、室温にて乾燥させた。

[0034] (絹)

実施例10

3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(東京化成工業(株)製)0.2g、塩化鉄(III)(和光純薬工業(株)製)0.4g、ノニオン系浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))0.05mlを含む水溶液100mlを調製し、この水溶液に絹添付白布2-2号(JIS L 0803)3.3gを加えて、70℃、60分処理した。反応終了後、水洗し、室温で乾燥させ、灰色サンプルを得た。

[0035] 実施例11

没食子酸一水和物(和光純薬工業(株)製)0.1g、塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)0.1g、ノニオン系浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))0.05mlを含む水溶液100mlを調製し、この水溶液に絹添付白布2-2号(JIS L 0803)3.3gを加えて、70℃、60分処理した。反応終了後、水洗し、室温で乾燥させ、紺色サンプルを得た。

[0036] 実施例12

2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(東京化成工業(株)製)0.2g、塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)0.4g、ノニオン系浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))0.05mlを含む水溶液100mlを調製し、この水溶液に絹添付白布2-2号(JIS L 0803)3.3gを加えて、70℃、60分処理した。反応終了後、水洗し、室温で乾燥させ、赤茶色サンプルを得た。

[0037] 実施例1〜12、比較例1で得られた生地の色をSpectro Color Meter SE2000(日本電子工業(株))で測定し、Labダイアグラムを得た。また、耐光堅牢度試験(JIS L 0842に準拠)及び水堅牢度試験(JIS L 0846に準拠)を行った。結果を表1に示す。

[0038] [表1]

得られた生地 Lab ダイアグラム及び耐光堅牢度試験結果

実施例	色	L	a	b	耐光堅牢度[級]	水堅牢度[級]
1	こげ茶	19.32	1.07	2.20	4 以上	—
2	黒	14.13	0.08	-0.32	4 以上	—
3	紺	13.80	0.61	-1.53	4 以上	—
4	黄	75.8	-4.2	31.1	4	—
5	赤紫	51.8	12.8	8.3	4	—
6	ベージュ	48.2	7.6	13.2	4	—
7	黒	19.21	0.42	-0.62	—	3-4
8	黒	20.48	1.17	0.93	—	—
9	茶	34.37	11.2	10.42	—	—
10	灰	37.92	0.37	6.79	4	—
11	紺	23.42	2.34	-5.13	5	—
12	赤茶	47.98	6.91	13.19	4	—
比較例 1	灰	58.13	1.94	3.88	3 未満	—
比較例 2	濃紺	18.93	0.17	-5.05	—	1

## [0039] (ナイロン)

## 実施例13

3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(東京化成工業(株)製)0.2g、塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)0.4g、ノニオン系浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))0.05mlを含む水溶液100mlを調製し、この水溶液にナイロン添付白布7号(JIS L 0803)3.3gを加えて、95℃、60分処理した。反応終了後、水洗し、室温で乾燥させ、赤黒色サンプルを得た。

## [0040] 実施例14

没食子酸一水和物(和光純薬工業(株)製)0.1g、塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)0.1g、ノニオン系浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))0.05mlを含む水溶液100mlを調製し、この水溶液にナイロン添付白布7号(JIS L 0803)3.3gを加えて、95℃、60分処理した。反応終了後、水洗し、室温で乾燥させ、灰色サンプルを得た。

## [0041] 実施例15

2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン(東京化成工業(株)製)0.2g、塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)0.4g、ノニオン系浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))0.05mlを含む水溶液100mlを調製し、この水溶液にナイロン添付白布7号(JIS L 0803)3.3gを加えて、95℃、60分処理した。反応終了後、水洗し、室温で乾燥させ、緑色サンプル



を得た。

[0042] 実施例13～15で得られた生地の色をSpectro Color Meter SE2000(日本電子工業(株))で測定し、Labダイアグラムを得た。また、耐光堅牢度試験(JIS L 0842に準拠)及び水堅牢度試験(JIS L 0846に準拠)を行った。結果を表2に示す。

[0043] [表2]

得られたナイロン生地の Lab ダイアグラム及び耐光堅牢度試験結果

実施例	色	L	a	b	耐光堅牢度[級]
13	赤黒	21.48	1.49	0.62	4 以上
14	灰	31.86	1.90	0.10	4
15	緑	35.19	-0.22	8.48	4 以上

[0044] 比較例3～7

没食子酸一水和物(和光純薬工業(株)製)0.17g、塩化鉄(II)(和光純薬工業(株)製)0.17g、ノニオン系浸透剤(MAC-100S(共栄社化学(株)製))0.05mlを含む水溶液84mlを調製し、この水溶液に多織交織布の交織1号(JIS L 0803)2.8gを加えて、95℃、60分処理した。反応終了後、水洗し、室温で乾燥させた。各繊維の種類で得られたLabダイアグラムを表3に示す。表3よりポリアミド有体物以外の素材では着色されなかった。

[0045] [表3]

得られた多織交織布の Lab ダイアグラム

比較例	繊維の種類	色	L	a	b
3	綿	白	77.59	0.43	3.74
4	アセテート	白	75.23	0.23	4.7
5	レーヨン	白	83.76	-0.02	4.09
6	アクリル	白	76.24	-0.98	5.14
7	ポリエステル	白	83.85	0.11	3.26

### 請求の範囲

- [1]      ポリアミド結合を有する有体物を、水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体及び金属塩を含有する水溶液にて、40℃以上の温度で同時に又は別個に処理する工程からなることを特徴とする、ポリアミド結合を有する有体物の着色方法。
- [2]      水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体が、ジヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシベンズアルデヒド、トリヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシベンズアルデヒド、タンニン酸であることを特徴とする請求項1に記載の有体物の着色方法。
- [3]      金属塩が鉄塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の有体物の着色方法。  
。
- [4]      請求項1〜3いずれかに記載の方法により着色されたポリアミド結合を有する有体物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016544

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D06P1/653, D06B1/04, D06P1/673, 3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D06P1/653, D06B1/04, D06P1/673, 3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 33-7493 B (Tsuneo SHIMATANI), 28 August, 1958 (28.08.58), Full text (Family: none)	1-4
X	JP 2000-143683 A (Yoko SHIGA), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 February, 2005 (04.02.05)

Date of mailing of the international search report  
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D06P1/653, D06B1/04, D06P1/673, 3/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> D06P1/653, D06B1/04, D06P1/673, 3/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 33-7493 B (鳥谷 恒雄) 1958.08.28, 全文 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2000-143683 A (志賀 洋子) 2000.05.26, 全文 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.02.2005

国際調査報告の発送日

22.02.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3441